

薄膜評価用蛍光X線分析装置による MEMSデバイス材料評価

青木 悠*

1. はじめに

半導体・電子デバイスの製造工程において、薄膜の管理手法は、その目的により多様である。例えば、膜厚管理にはエリプソメーターなどの光学式手法やシート抵抗膜厚計、段差計、断面SEM（Scanning Electron Microscope）、組成比管理にはX線光電子分光（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）などの手法が用いられている。

その中で蛍光X線分析（X-ray Fluorescence, 以下XRF）は非破壊、非接触での膜厚・組成同時分析が可能であること、試料処理が不要であること、再現性が優れていること、不透明膜（金属膜や窒化膜等）が分析可能であること等の理由により、多くの工程で使用されている。特に波長分散型XRF（Wavelength Dispersive XRF, 以下WDX）の特長としては

- ① B, N, Alなど軽元素の分析が得意
- ② サブnm（Å）レベルの超薄膜分析が可能
- ③ 積層膜や化合物膜分析が得意

が挙げられ、近年ではこれらの特長を活かした用途での使用が増加している。

2. MEMS用材料に対するWDXの用途

MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）は、電子デバイス分野において活発な投資がなされている分野であり、スマートフォンやゲーム機、自動車等に組み込まれるセンサーや、プリンターヘッド等のアクチュエーターといった役割で、デバイス使用量が増加している。リガクWDX製品の寄与分野の例として、RFデバイス（SAW/BAW フィルター；Surface/Bulk Acoustic wave）用のAl系プロセスの膜厚分析、アクチュエーター材料として用いられるチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）系プロセスの膜厚・組成分析などに使用されている。本稿では、これら材料の分析例を紹介する。

3. 装置

MEMS系デバイスの製造には主に4, 6, 8インチの基板が使用されており、評価にはAZX400（以下AZX）またはWAFER/DISK ANALYZER 3650（以下WDA3650）が用いられている。AZXはZSX Primusシリーズと同じ走査型装置で、1台でBe～Uまでの全元素が測定可能であることから研究・開発用途に適している。ウェーハ用にインレットが大きく設計されており、300 mm ウェーハも測定可能である。WDA3650はSimultixシリーズと同じ同時型装置で、スループットが高く連続測定が得意であることからインラインモニター用に使用され、主に4, 6, 8インチのウェーハ測定用に用いられる。どちらも4 kW Rh ターゲットX線管を搭載する下面照射型の装置である。表1に、両装置の写真と比較表を示す。

4. 薄膜FP法

AZX, WDA3650で行う薄膜分析では、基本的に薄膜FP（Fundamental Parameter）法が適している^{(1)–(3)}。これはMEMS系材料評価においてFP法が得意とする積層膜分析や化合物膜の膜厚・組成同時分析が常に求められる、nm からμm オーダの幅広い膜厚レンジに対応できるためである。特に薄膜分析の場合、AZXではスタンダードレス分析も可能であるが、複数の装置間でのマッチングを目的として、標準試料を用いた薄膜FP定量法を使用することが一般的である。

5. ScAlNの膜厚・組成分析

スマートフォンなど通信用端末にはSAW/BAW フィルターと呼ばれるバンドパスフィルターが組み込まれている。従来のデバイスはタンタル酸リチウム（LT）基板やニオブ酸リチウム（LN）基板を用いるSAW フィルターが多く、WDXはこれら基板上のAl（AlCu, AlSiCu）膜厚管理用として多く用いられてきた。現在、「5G」と呼ばれる高速かつ大容量のデータ通信を目的とした幅広い周波数帯の使用計画が進んでいる⁽⁴⁾が、

*株式会社リガク 薄膜デバイス事業部 カスタマーサポート部

表1. AZXとWDA3650の比較.

装置名	AZX400	WDA3650
写真		
X線管	4 kW Rh ターゲット, 下面照射型	
スポットサイズ	30, 20, 10, 1, 0.5 mm (ダイアフラム)	40 mm および 20, 15, 10, 5 mm より3つ選択 (コリメーター)
チャンネル	スキャンチャンネル × 1 (B-U まで全元素分析)	固定チャンネル最大15基+ 重元素スキャンチャンネル×1
対応ウェーハ サイズ	2" ~ 300 mm 全て対応 スパッタリングターゲットや クーポンも分析可能	4", 6", 8" ウェーハ 特殊アダプターでクーポンも分析可能
自動搬送	8", 300 mm 用 FOUP または6", 8" 用 カセット (上写真は搬送機構なし)	4", 6", 8" 用カセット
フットプリント	890 (D) × 1376 (W) mm (装置本体のみ)	1490 (D) × 1120 (W) mm

RF デバイスとしても SAW より広い周波数帯に対応できるとされる BAW デバイス⁽⁵⁾ の開発が進んでいる。BAW フィルターでは LT や LN より取り扱いが容易な Si ウェーハを基板に用いることが可能で、以前は圧電材料として AlN が検討されていたが、近年では ScAlN 膜が使用されることが多い⁽⁶⁾。製品特性には Sc 組成比が重要とされ、BAW フィルター用には Al に対して 10 mol% 前後の品位が使用される。複数の Sc 濃度レベルおよび膜厚で作成された試料に対し、AZX で Sc-K α と Al-K α の定性スペクトルを測定した。試料情報と併せ、図1に示す。

BAW フィルターにおける ScAlN の膜厚は数百 nm ~ 1 μ m 強程度とされるが、この膜厚領域においては、Sc-K α , Al-K α 強度はともに膜厚、組成比の両方に依存する。そのため Sc の組成比分析には膜厚の情報が必要となるが、この場合 Al-K α も用いた膜厚・組成同時分析が好適となる。逆に Al を同時分析しない場合、膜厚値の入力を必要とする。Sc の分析自体はエネルギー分散型 XRF (EDX; Energy Dispersive XRF) でも可能であるが、Si 上の Al との同時分析を行う際に、分解能に優れ高い繰り返し再現性が得られる点が、EDX よりも WDX が有利となる理由である。なお図1の定性スペクトルの通り、N の分析も可能であるが、非管理項目とされることが多く、本稿では 50 mol% 固定値として扱う。N を分析する場合、N-K α には Sc-L α

表2. 分析に用いた ScAlN 膜試料.

試料	ScAlN 膜厚 (nm)	Sc 組成比 (mol%)
#1	800	2.5
#2	800	4.5
#3	800	8.5
#4	500	4.5

* 値は全て設計値。Sc 組成比は N=50 mol% を算入した品位

が大きく重なってしまうため、Sc 付着量による重なりを補正する「定量 FP 法理論重なり補正」の使用が有効である。

WDA3650 を用いて上表試料で FP 感度曲線を作成して分析を行った。測定条件を表3に示す。なお実製品レベルでは、電極材として Mo が使用されることが多い。本稿での試料も Mo を製膜しており、ScAlN/Mo の2層膜として分析を行った。Sc 濃度分析は、表層に限定すれば XPS など他手法でも可能であるが、膜厚との同時分析や、下層 Mo との同時分析が可能である点で XRF が有利となる。

次に FP 感度曲線図、#2 (膜厚 800 nm, Sc 濃度 4.5 mol% 品) の10回繰り返し分析結果を以下に示す。

本分析において、膜密度を 3.26 g/cm³ として固定し

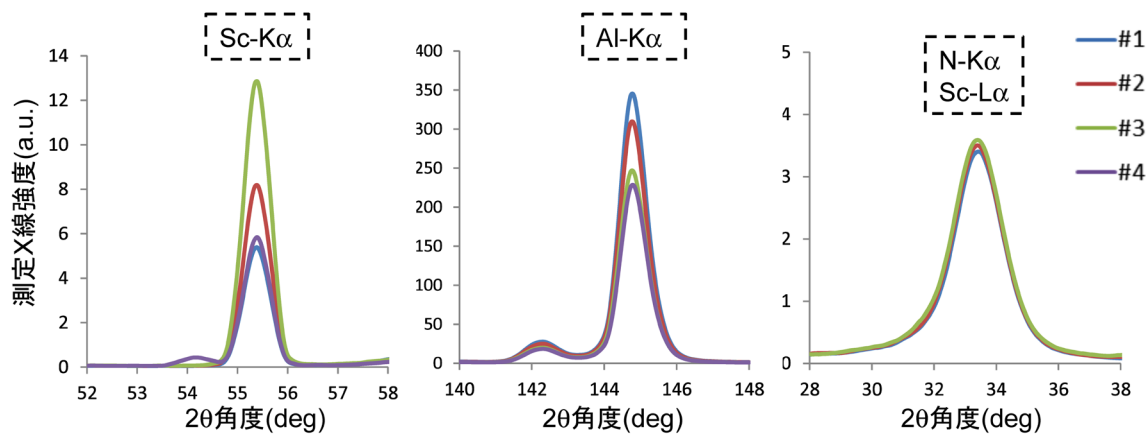


図1. Sc-K α , Al-K α , N-K α の定性チャート (AZX).

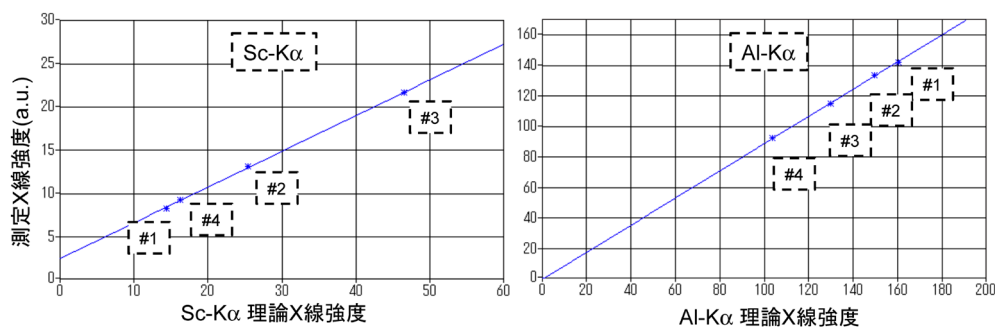


図2. FP感度曲線 (Sc-K α , Al-K α).

表3. 測定条件 (WDA3650).

元素	Sc	Al	Mo
スペクトル	K α	K α	L α
kV-mA	40-80		
コリメーター	ϕ 15 mm		
チャンネル	固定	固定	固定
分光結晶	Ge	TAP	RX4
検出器	S-PC	S-PC	S-PC
測定時間 (秒)	15		

表4. 10回繰り返し分析結果 (#2).

成分	ScAlN膜厚	Sc組成比	Al組成比	Mo膜厚
単位	nm	mol%	mol%	nm
平均値	804.2	4.53	45.47	100.0
最大値	805.7	4.55	45.49	100.3
最小値	802.8	4.51	45.45	99.8
レンジ	2.9	0.04	0.04	0.5
標準偏差 (σ)	0.92	0.012	0.012	0.19
R.S.D. (%)	0.11	0.26	0.03	0.19

*N=50 mol%を固定値として算入

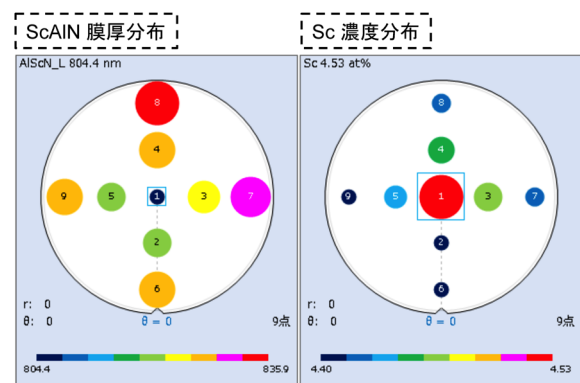


図3. ScAlN膜厚, Sc濃度のバブルチャート (WDA3650ソフトウェア).

たが、実際の密度が判明していれば、その値を使用することが望ましい。先述の通り、デバイス特性管理にはSc組成比が重要であるが、表4のようにSc組成比がレンジ値で0.05 mol%未満の良好な繰り返し再現性が得られた。同様にScAlN膜厚, Mo膜厚も良好な再現性を得ることができている。次にウェーハ面内の9点マッピング分析を実施した。膜厚とSc濃度のバブルチャートを抜粋して図3に示す。

図3のように、測定に供したScAlN膜は外周部で厚く、一方Sc組成比は中心部ほど高いことが判明した。ScAlNの製膜にはScAl合金のスパッタリングが用いられることが多いが、原子量の異なる金属を面内で均

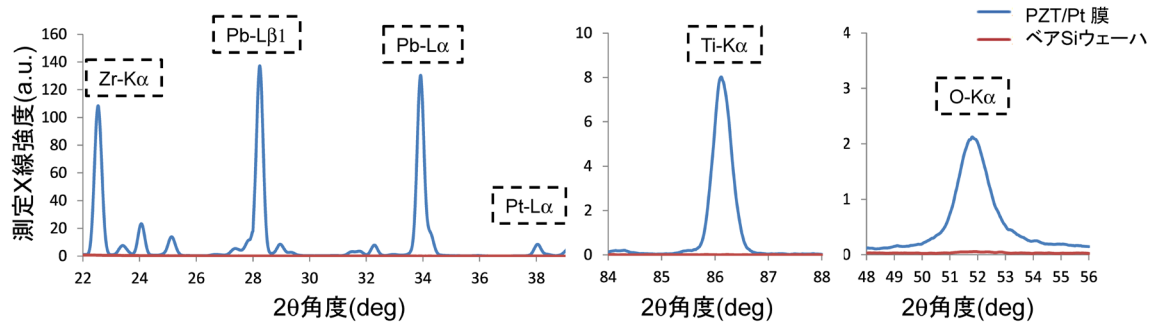


図4. PZT/Pt積層膜の定性チャート (AZX).

表5. 測定条件 (WDA3650).

元素	Pb	Zr	Ti	Pt
スペクトル	Lα	Kα	Kα	Lα
kV-mA	40-80			
コリメーター	φ 10 mm			
チャンネル	固定	固定	固定	固定
分光結晶	LiF	LiF	LiF	LiF
検出器	SC	SC	S-PC	S-PC
測定時間 (秒)	15			

表6. 10回繰返し分析結果 (WDA3650).

成分	PZT 膜厚	PbO 組成比	ZrO ₂ 組成比	TiO ₂ 組成比	Pt 膜厚	Pb/(Zr+Ti)	Zr/(Zr+Ti)
単位	μm	mol%	mol%	mol%	nm	—	—
平均値	3.282	49.42	26.27	24.31	91.8	0.977	0.519
最大値	3.289	49.48	26.35	24.38	92.2	0.979	0.521
最小値	3.272	49.37	26.19	24.23	91.5	0.975	0.518
レンジ	0.017	0.11	0.16	0.15	0.7	0.004	0.003
標準偏差 (σ)	0.005	0.034	0.041	0.052	0.23	0.0013	0.0009
R.S.D. (%)	0.14	0.07	0.16	0.21	0.25	0.14	0.17

質に付着させることは一般に難しいとされ、そのため図3のような特定の面内分布傾向を持つことが多い。マッピング分析の意味は、ウェーハ面内の膜厚・組成比の評価ができることだけでなく、製膜に用いたプロセスの特性も把握できることにある。AZXやWDA3650はウェーハ面内の任意の点を分析可能で、点数を増やすことでより詳細な分布傾向を把握することができる。

6. チタン酸ジルコン酸鉛薄膜 (PZT) の膜厚・組成比分析

PZTは強誘電材料として知られており、半導体薄膜分野では、不揮発性メモリや角速度センサー、プリンターヘッドなどのアクチュエーター部の材料として使

用される⁽⁷⁾。PZTの場合、最終製品にはPtが電極材として使用されることが多く、本稿ではPZT/Ptの2層膜を準備し、膜厚・組成同時分析を試みた。まずAZXを用いて定性分析を実施した (図4)。

Pb, Zr, Tiのピークに加え、下層のPtのピークが得られている。本稿での分析には加えないが、O-Kαのピークも得られており、酸素の組成比分析も可能である。次にWDA3650を用いた定量分析例を示す。なお半導体・電子デバイス分野の場合、XRF用に製造される標準物質が少ないことや、使用者の設備や予算の都合で膜厚・組成比を振った標準試料を準備することが困難な場合が多い。AZXの場合はスタンダードレス分析が可能だが、WDA3650の場合は分析対象元素 (PZTの場合PbやZr) のプレートを標準試料として登録す

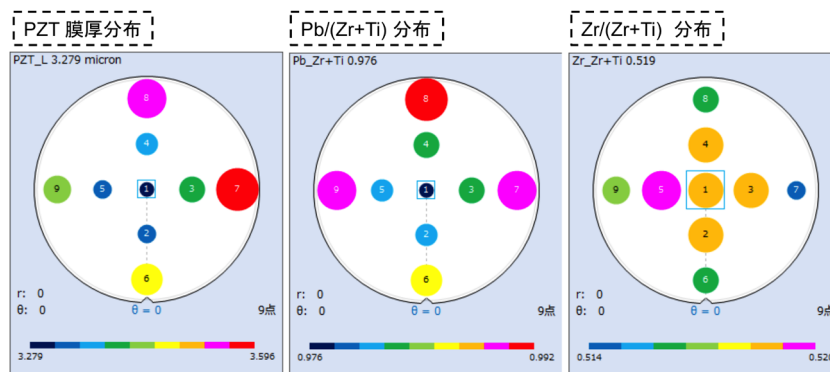


図5. PZT膜厚, Pb/(Zr+Ti), Zr/(Zr+Ti) のバブルチャート (WDA3650ソフトウェア).

ることで、膜厚・組成比既知のPZT膜が無くても定量分析を行うことができる。表5, 6に測定条件例, 分析例を示す。

なお、本分析では膜密度を 7.7 g/cm^3 としたが、膜密度はスパッタリング、ゾル-ゲル法といった製膜手法で異なるため、実試料の膜密度が判明している場合には、その値を登録することが望ましい。

また、PZTの特性確認は各元素の組成比をPb/(Zr+Ti), Zr/(Zr+Ti)と換算し評価されることが多い。表6には組成比から換算したこれらの値も示しているが、レンジ値で0.005未満の高い繰り返し再現性が得られた。ScAlN膜分析と同様に、PZT/Pt積層膜の9点マッピング分析を実施した(図5)。分析結果を、PZT膜厚, Pb/(Zr+Ti), Zr/(Zr+Ti)値のバブルチャートと共に以下に示す。

ScAlN膜での分布傾向と同じように、PZT膜厚も外周部が大きくなっている結果が得られた。またPb/(Zr+Ti)値も外周部で大きく、逆にZr/(Zr+Ti)値は中心部で高い結果となった。

7. おわりに

本稿ではAZX, WDA3650を用いたMEMS用途材料の膜厚・組成分析例を紹介した。本例ではAZXで定性分析を、WDA3650で定量分析を行ったが、AZXで定量分析を行うことも可能である。

半導体・電子デバイス分野において、WDXの役割

はBやAlなど軽元素を分析する目的で多用されてきたが、近年では本稿で紹介したような化合物膜・積層膜の分析に用いられる例が増加している。MEMS材料以外にも、MRAM, PRAMなどの不揮発性半導体メモリやパワー半導体など先端材料評価用の装置としての使用例が増加しており、今後もさらに活躍の場が広がることが期待される。

参考文献

- (1) 高原晃里：リガクジャーナル, **48** (2017), No. 1, 22–25.
- (2) 河野久征, 荒木庸一, 片岡由之, 村田 守：X線分析の進歩, **23** (1992), 189–204.
- (3) 河野久征, 小林 寛：X線分析の進歩, **25** (1994), 167–184.
- (4) 総務省：2020年の5G実現に向けた取り組み (2018) http://www.soumu.go.jp/main_content/000593247.pdf
- (5) 橋本研也：電子情報通信学会 基礎・境界サイエティ Fundamentals Review, Vol. 4, No. 3 (2011), 192–197.
- (6) W. Wang, P. M. Mayrhofer, X. He, M. Gillinger, Z. Ye, X. Wang, A. Bittner, U. Schmid and J. K. Luo: *Applied Physics Letters*, **105** (2014), 133502.
- (7) 藤井隆満, 直野崇幸, 向山明博, 新川高見, 菱沼慶一, ユーミン リ, ジェフリー パークマイヤー：富士フイルム研究報告, No. **59** (2014), 32–37.
- (8) 江刺正喜：はじめてのMEMS, 森北出版株式会社, (2011).